

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—44536

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 21 D 9/48  
C 22 C 38/00  
// C 23 F 11/18

識別記号

C B B

庁内整理番号

6535—4K

6339—4K

6411—4K

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月28日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 一時防錆性に優れた冷延鋼板

⑯ 特 願 昭53—116866

⑰ 出 願 昭53(1978)9月22日

⑱ 発 明 者 黒川重男

千葉市園山町1351

⑲ 発 明 者 大和康二

芦屋市南宮町18

⑳ 発 明 者 後藤実成

千葉市千城台北3—8—7

㉑ 出 願 人 川崎製鉄株式会社

神戸市葺合区北本町通1丁目1

番28号

㉒ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 一時防錆性に優れた冷延鋼板

2. 特許請求の範囲

1.  $Sb, Bi, Te, Ce, B, I, Zr, Ti, Sn, B, Co, Rb, Se, Cr, Ti, Zn$  および  $Pb$  の化合物のうちから選ばれた一種または二種以上を含む水溶液あるいは懸濁液を、冷間圧延の製造工程中少くとも再結晶焼鈍後の鋼板表面に塗布して再結晶焼鈍後の鋼板表面が、その単位面積  $1m^2$  当り  $0.01 \sim 200mg$  の割合で分散ないし被覆した上記各金属の少くとも一種を含む極薄被膜をそなえる一時防錆性に優れた冷延鋼板。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、一時防錆性に優れた冷延鋼板に関し、とくに自動車用鋼板や各種表面処理鋼板の原板などの用途で有利に適合する、一時防錆性、すなわち防錆油の塗布なしでも少くとも数週間程度にわたる屋内暴露中に表面腐蝕を生じることがなく、従つて塗装密着性の劣化を起こすことがな

い特性を有する冷延鋼板を提案しようとするものである。

一般に冷延鋼板はその製造工程中、ないしはその後の需要家への輸送中や、また需要家での保管ならびに加工工程での途中、あるいは加工後における保管中などに錆が発生してしばしば問題となることが多い。

発明者らの経験によると特別な事情による製造工程での遅れがない限り、冷間圧延後焼鈍処理に供される前の冷延鋼板は一般に錆にくく、従つて錆の発生で問題となるのは主に焼鈍後の冷延鋼板である。

これら焼鈍後における鋼板の錆発生を防止するには通常防錆油を塗布するが、この防錆油塗布は作業環境を悪くするばかりでなく、需要家において表面処理を行なう際には脱脂処理によつて洗浄除去しなければならず、脱脂不十分な場合には次工程において、しばしばドラブルの原因となる上、脱脂液の排液処理などやつがたい問題が多い。加えて自動車用鋼板などでは、プレス成形後の保管

期間中の防錆には通常より多量の防錆油を必要とする不利もある。

この様な低コストに立てば本質的に有効な防錆対策は焼鈍後の鋼板自身の耐食性を向上させることであるといえる。

このため鋼板自身の耐食性を向上すべく、製鋼段階において鋼中に第三成分を添加することによつて耐食性を向上させることが試みられた。しかしながら鋼中に第三成分を添加することは鋼板自身の機械的性質ならびに表面処理性に悪影響を及ぼすことが多く、また添加量を比較的多量に要するため高価にもなるので好ましくない。

この発明はこのような実情に鑑み検討を加えた結果、機械的性質の劣化やコストへの影響を伴なうことなく、我が国のような高温多湿の環境の中で無塗油のまま出荷取扱いをなした場合でも、事実上発錆の問題を効果的に回避し得る冷延鋼板を提案しようとするものである。

発明者らは実験と検討を重ねた結果、再結晶焼鈍前の鋼板または鋼帯（以下単に鋼板という）の

表面に  $Sb, Ba, Te, Ce, B, In, Zr, Ti, Sn, B, Co, Rb, Se, Cr, Ti, Zn$  および  $Pb$  の化合物のうちから選ばれた一種または二種以上を含む水溶液あるいは懸濁液（以下説明の便宜上これらの水溶液あるいは懸濁液を単に処理液という）を塗布した後、常法に従い還元性あるいは不活性の非酸化性の雰囲気中で再結晶焼鈍を行なうと、鋼板表面に上記金属の一種または二種以上を含有する極薄被膜が形成され、この極薄被膜は冷延鋼板の一時防錆性の改善に極めて有効であることの知見を得た。

この発明は上記の知見に基づくものである。すなわちこの発明は、 $Sb, Ba, Te, Ce, B, In, Zr, Ti, Sn, B, Co, Rb, Se, Cr, Ti, Zn$  および  $Pb$  の化合物のうちから選ばれた一種または二種以上を含む処理液を冷間圧延の製造工程中少なくとも再結晶焼鈍前の鋼板表面に塗布して再結晶焼鈍後の鋼板表面が、その単位面積  $1m^2$  当り  $0.01 \sim 100mg$  の割合で分散ないし被覆した上記各金属の少なくとも一種を含む極薄被膜をそなえる一時防錆性に役

れた冷延鋼板である。

この発明に使用する原板は主に冷間圧延された鋼板であり、使用に際しては前処理として電解またはブラシ洗浄などによる脱脂処理を施すが、この脱脂処理を施す際の洗浄液中に上記化合物の少なくとも一種を混入させることによつても所期の目的を達成することができる。

なお処理液の塗布は冷間圧延された鋼板に適用するだけに限らず熱間圧延された鋼板に対しても適用できる。この場合には処理液の塗布に先立つて表面の酸化スケールを除去する酸洗と適切な洗浄処理を経てから処理液を塗布し、しかるのち冷間圧延を施し焼鈍過程を経ることにより同等の効果が得られる。

ここに処理液成分として使用する各金属の化合物としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酸化物および水酸化物あるいは有機化合物などいずれでもよい。なおこれらの溶液は溶液の pH や濃度、温度などによつて上記成分が水に完全に溶解されない場合があるが、その場合は懸濁液として使用して

も最終的な鋼板の一時防錆性はかわらないことがわかつている。

塗布方法は、浸漬法、スプレー法、ローロール法はもちろん溶液又は懸濁液中に浸漬した状態で電解する電解法、あるいは電気めつき法などいずれの方法でもよい。

かくして鋼板表面に前記金属化合物を塗布した鋼板に、最終焼鈍処理として通常の再結晶焼鈍と同じ条件で熱処理を施す。このとき鋼板の再結晶が行なわれるのと同時に鋼板表面が高耐食性に改質される。

この焼鈍条件は通常のもつき原板あるいは塗装下地用原板、自動車用鋼板に用いられるのと同じ条件で  $600 \sim 750^\circ C$  までの温度範囲内で十分である。またタイトコイルによるパッチ焼鈍に限る必要はなく、オープン焼鈍あるいは連続焼鈍でも一向にさしつかえない。つまり使用に対して十分満足される機械的性質が得られるならば、焼鈍条件すなわち加熱温度や加熱時間、冷却速度など特に限定する必要はなく広い範囲内で選択することが

できる。

金属化合物の付着量を  $0.01 \sim 200 \text{ mg/ml}$  の範囲に限定した理由は次のとおりである。

$0.01 \text{ mg/ml}$  未満では耐食性の向上に顕著な効果が認められず、 $0.01 \text{ mg/ml}$  以上に金属化合物の付着量が多くなるに従つて非常に優れた耐食性を示すが  $200 \text{ mg/ml}$  を超えると銅板表面の光沢異常の不利が生じるので良くない。

なお金属化合物の付着量を  $0.01 \sim 200 \text{ mg/ml}$  の範囲にするには、処理液の濃度を  $0.0001 \sim 1 \text{ mol/L}$  の範囲にすることにより実現された。

次にこの発明を実施例につき詳細に説明する。

#### 実施例

冷間圧延された普通銅板を通常のアルカリ脱脂、水洗によつて洗浄化し、第1表に示す処理液に5秒間浸漬したのちゴムロールで絞り、熱風乾燥を行ない次いで  $\text{N}_2 + 7\% \text{H}_2$  雰囲気中で  $450^\circ\text{C}$ 、4時間の再結晶焼鈍を行なつた。得られた銅板の外観は無処理の銅板と全く変わらずきれいな金属光沢を有していた。

この銅板の耐食性を塩漬試験 (JIS Z 0236  $49 \pm 1^\circ\text{C}$  相対湿度  $95\%$  以上) と、室内暴露試験により調べた。また比較材として焼鈍後従来の防錆油を塗布した銅板も同時に試験した。

これらの耐食性試験の結果を第1表に併せ示す

第 1 表 の 1

塗布金属	塗布化合物	塗布濃度 mol/L	耐さび性試験結果	
			塩漬テスト	屋内暴露テスト
Sb	$\text{SbCl}_3$	0.01	○	○
	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	"	○	○
Bi	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
	$\text{BiCl}_3$	"	○	○
	$\text{Bi}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
Te	$\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
	$\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$	"	○	○
	$\text{TeCl}_4$	"	△	△
Ce	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
In	$\text{In}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
	$\text{ZrCl}_4$	"	○	○
Ti	$\text{TiNO}_3$	"	○	○
	$\text{TiCl}_3$	"	○	○
Sn	$\text{SnSO}_4$	"	○	○
	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
B	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	○	○

第 1 表 の 2

塗布金属	塗布化合物	塗布濃度 mol/L	耐さび性試験結果	
			塩漬テスト	屋内暴露テスト
-Cu	$\text{CuSO}_4$	0.01	○	○
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	"	○	○
Co	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
Rb	$\text{Rb}_2\text{SO}_4$	"	○	○
Se	$\text{Na}_2\text{SeO}_4$	"	○	○
	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	"	○	○
-Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
Ba	$\text{BaCO}_3$	"	○	○
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	"	○	○
	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
Cr	$\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	○	○
	$\text{BaCrO}_4$	"	○	○
	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	"	○	○
	$\text{ZnCrO}_4$	"	○	○

第 1 表

塗布金属	塗布化合物	塗布濃度 mol/L	耐さび性試験結果	
			湿润テスト	屋内暴露テスト
Ti	Ti(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.01	○	○
	K <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	“	○	○
	TiO <sub>2</sub>	“	○	○
Pb	2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>	“	○	○
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	“	○	○
	PbSO <sub>4</sub>	“	○	○
比較材	防性油塗布	—	×	×

耐さび性試験判定基準

◎：非常に優れた効果がある。

○：優れた効果がある。

△：やや効果がある。

×：効果なし(比較材と同じ)

特開昭55-44536(4)

第1表から明らかなごとく、この発明の鋼板は従来の塗油鋼板よりも湿润及び屋内暴露両試験ともはるかに優れている。

このようにこの発明は、冷延鋼板の製造工程における再結晶焼鈍前に金属化合物の水溶液または懸濁液を鋼板表面に塗布するだけなので格別な手間もかからず、コストに影響なく一時防錆性の顕著な改善効果が得られる。

特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人弁理士 杉 村 曉 秀

同 弁理士 杉 村 興 作



WEST

## End of Result Set

☐ Generate Collection 

L9: Entry 39 of 39

File: DWPI

Mar 28, 1980

DERWENT-ACC-NO: 1980-33827C  
DERWENT-WEEK: 198019  
COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cold rolled steel sheet - is made temporarily resistant to corrosion by coating with chemical cpd. before annealing

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

KAWASAKI STEEL CORP

CODE

KAWI

PRIORITY-DATA: 1978JP-0116866 (September 22, 1978)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 55044536 A	March 28, 1980		000	

INT-CL (IPC): C21D 9/48; C22C 38/00; C23F 11/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP55044536A  
BASIC-ABSTRACT:

Cold-rolled steel sheet having an excellent temporary corrosion resistance is produced by applying an aq. soln. or a suspension contg.  $\geq 1$  cpd. of Sb, Be, Te, Ce, Ba, In, Zr, Tl, Sn, B, Co, Rb, Se, Cr, Ti, Zn and Pb onto the surface of the steel sheet before recrystallization annealing to form a layer 0.01-200 mg/m<sup>2</sup> on the surface. The cpd. of elements is e.g. nitrate, sulphate, chloride, oxide, hydroxide or organic cpd. of the elements, and its concentration is pref. 0.0001-1 mol/l.

Suitable for e.g. steel sheets for automobiles. The steel shows an excellent temporary corrosion resistance, and shows no corrosion without the application of corrosion preventing oil.

TITLE-TERMS: COLD ROLL STEEL SHEET MADE TEMPORARY RESISTANCE CORROSION COATING CHEMICAL COMPOUND ANNEAL

## ADDL-INDEXING-TERMS:

ANTIMONY BERYLLIUM TELLURIUM CERIUM BARIUM INDIUM ZIRCONIUM THALLIUM TIN BORON COBALT  
RUBIDIUM SELENIUM CHROMIUM TITANIUM ZINC LEAD

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-B; M14-D; M24-D02;